Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.

Über die Acidität der Harnsäure.

Auszug aus einer Schrift

zur Erlangung der Doktorwürde

bei der

Hohen philosophischen Fakultät der
Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau

vorgelegt von

Lisbet Herrmann.

Promotion: Mittwoch, 27. Juli 1921,
mittag 12 Uhr, in der Aula Leopoldina.

BIBLIOTHEEK RIJKS UNIV. LEIDEN

Vortrag:
Glycerinersatz im Kriege.

HOCHSCHULVERLAG BRESLAU

Schlesische Buchdruckerei- u. Verlagsgesellschaft m. b. H. (Karl Vater & Co.)
Breslau 10, Matthiasstrasse 12.

Lebenslauf.

Ich, Lisbet Herrmann, reformierter Konfession, Tochter des Geheimen Regierungs- und Forstrats Herrmann, wurde am 9. Oktober 1895 in Eberswalde geboren. Ostern 1915 bestand ich die Reifeprüfung am Real-Reformgymnasium der Viktoriaschule in Danzig. Im Herbst 1915 begann ich an der Technischen Hochschule zu Danzig-Langfuhr Naturwissenschaften zu studieren. Ostern 1917 siedelte ich nach Breslau über, um insbesondere Chemie zu studieren. Im Sommer-Semester 1918 bestand ich das anorganische, im Winter-Semester 1919 das organische Verbandsexamen. Von Mai 1919 an beschäftigte ich mich mit der Anfertigung der vorliegenden Arbeit.

Referent: Professor Dr. H. Biltz.

Termin der mündlichen Prüfung: 11. Mai 1921

Gedruckt mit Genehmigung der Hohen Philosophischen Fakultät der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau

Die Harnsäure enthält 4 an Stickstoff gebundene Wasserstoffatome. Diese sind alle 4 acid; denn die 4 Trimethylharnsäuren lösen sich in Alkalien auf. Die Harnsäure selbst verhält sich Basen gegenüber aber höchstens als zweibasische Säure; die Aufnahme von 2 einwertigen Metallatomen tätigt ihre Acidität vollauf ab. Zwei Wasserstoffatome der Harnsäure müssen also offenbar einen wesentlich höheren Säuregrad besitzen als die anderen. Die Formel läßt nicht erkennen, welche es sind. Darum erschien es lohnend, diese Verhältnisse an der Hand von Messungen über den Säuregrad der ziemlich leicht zugänglichen 15 methylierten Harnsäuren aufzuklären. Von besonderer Bedeutung waren hier die 4, je nur noch 1 Wasserstoffatom enthaltenden Trimethylharnsäuren.

Die Stärke oder Acidität einer Säurelösung wird durch ihre Dissoziationskonstante ausgedrückt. Diese kann bei gegebener molarer Konzentration durch ihre H'-Konzentration, die auf den verschiedensten Wegen experimentell bestimmbar ist, mit Hilfe der für diesen Fall durchaus brauchbaren Ostwaldschen Verdünnungsformel ermittelt werden.

Von den zahlreichen, für die H'-Konzentrationsbestimmungen von Säurelösungen zur Verfügung stehenden Methoden wurde das „Colorimetrische Verfahren" als das für diesen Zweck am geeignetsten erscheinende herangezogen. Es beruht auf einem Vergleich der durch einen geeigneten Indikator angefärbten Versuchslösung mit Vergleichslösungen bekannter H'-Konzentrationen, die durch die gleiche Menge des gleichen Indikators angefärbt worden waren. Besonders geeignet sind hier die Indikatoren mit unscharfem Umschlagspunkte, weil sie Zwischenfarben liefern. Als Vergleichslösungen ergaben sich die Gemische von $^1/_{15}$ n. Primärem Kaliumphosphat und $^1/_{15}$ n. Secundärem Natriumphosphat, von $^1/_{10}$ n. Secundärem Natriumcitrat und $^1/_{10}$ n. Natronlauge, von $^1/_{10}$ n. Secundärem Natriumcitrat und $^1/_{10}$ n. Salzsäure, durch die Lösungen mit H'-Konzentrationen von der Größenordnung 10^{-1} bis $10^{-8,9}$ bestimmt werden konnten. Als Indikatoren erwiesen sich p-Nitrophenol, Lackmoid, Cocchinille, Azolithmin, die insgesamt einem H'-Konzentrationsbereich von $10^{-1,2}$ bis 10^{-7} entsprechen, als durchaus brauchbar.

Alle Messungen wurden in 0,0004 molarer Lösung ausgeführt. So erhielt ich Lösungen, die für die Harnsäure*)

*) Die von mir für die Harnsäure ausgeführten Löslichkeitsbestimmungen hatten eine Löslichkeit der Harnsäure von 0,0225 g zum Liter Wasser von 14° C ergeben.

und die gleichfalls äußerst schwer lösliche 9-Methylharnsäure zwar übersättigt waren, aber sich doch längere Zeit klar halten ließen. Alle meine Messungen beziehen sich auf diese Normal-Konzentration. Der Farbvergleich selbst wurde in einander völlig gleichen, sauberen Probiergläschen im durchscheinenden Tageslichte vorgenommen. Alle für die Messungen selbst oder die Herstellung der Lösungen benützten Gefäße usw. wurden ausgedämpft, um den störenden Einfluß des Glas-Alkalis nach Möglichkeit auszuschalten. Besondere Aufmerksamkeit galt der Herstellung des zur Bereitung sämtlicher Lösungen nötigen Wassers. Mit Hilfe einer hierfür von mir konstruierten Apparatur gelang es, NH_3- und CO_2-freies Wasser von einer H'-Konzentration von annähernd 10^{-6} herzustellen. Durch dauernde Kontrollbestimmungen wurde ein Arbeiten mit einem zuverlässigen Wasser-H'-Konzentrationswert erzielt.

Sämtliche Methylabkömmlinge der Harnsäure wurden von mir nach bekannten Vorschriften hergestellt und möglichst gereinigt. Die zahlreichen, durch Vergleich sowohl mit den „Phosphat"- als auch mit den „Citrat"-Gemischen ausgeführten colorimetrischen Messungen führten zu folgender Endtabelle; wobei unter p_H der Wasserstoffionenexponent-Mittelwert mehrerer Messungsreihen, unter α der Dissoziationsgrad, unter K die Dissoziationskonstante verstanden werden soll.

	Harnsäure	p_H	α	K
1)	1—3—7.	4,94	0,0287	3,39 × 10^{-5}
2)	1—3—9.	5,61	0,006137	0,15 × 10^{-5}
3)	1—7—9.	4,70	0,04988	10,47 × 10^{-5}
4)	3—7—9.	5,57	0,006729	0,18 × 10^{-5}
5)	1—3.	5,04	0,02280	2,08 × 10^{-5}
6)	1—7.	4,70	0,04988	10,47 × 10^{-5}
7)	1—9.	4,64	0,05727	13,91 × 10^{-5}
8)	3—7.	4,86	0,03451	4,93 × 10^{-5}
9)	3—9.	5,52	0,007550	0,23 × 10^{-5}
10)	7—9.	4,64	0,05727	13,91 × 10^{-5}
11)	1.	4,87	0,03372	4,708 × 10^{-5}
12)	3.	4,94	0,02870	3,393 × 10^{-5}
13)	7.	4,68	0,05223	14,495 × 10^{-5}
14)	9.	4,50	0,07906	27,15 × 10^{-5}
15)	1—3—7—9.	5,6	0,006280	0,01587 × 10^{-5}
16)	Harnsäure	4,64	0,05727	13,91 × 10^{-5}

Aus der Zusammenstellung für die 4 Trimethylharnsäuren ist ersichtlich, daß das Wasserstoffatom in Stellung **3** mit

einem $p_H = 4,7$ und $K = 10,47 \times 10^{-5}$ das acideste ist. Es folgt das Wasserstoffatom in Stellung **9** mit $p_H = 4,94$ und $K = 3,39 \times 10^{-5}$. Dagegen liefern die in Stellung **3** und **9** alkylierten beiden Trimethylharnsäuren bedeutend geringere Werte für K. Es ergibt sich also für die Wasserstoffatome der Harnsäure, begonnen mit der höchsten Acidität, die Reihenfolge: 3—9—1—7. Mithin ist die Harnsäure eine schwache zweibasische Säure, deren Wasserstoffatome **3** und **9** gegen einwertige Metallatome vertauschbar sind. Die Messungsergebnisse für die Dimethylharnsäuren zeigen dasselbe Bild. Alle in Stellung **3** und **9** alkylierten Dimethylharnsäuren haben wesentlich geringere Acidität als diejenigen, die in Stellung **3** oder **9** Wasserstoff tragen. Die Monomethylharnsäuren fügen sich nicht ganz in den Rahmen ein, was wohl auf experimentelle Schwierigkeiten zurückzuführen ist.